

PCT/JP 03/14136

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

JP03/14136
02.12.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 7月 29日

RECEIVED
22 JAN 2004
WIPO PCT

出願番号
Application Number: 特願2003-281994
[ST. 10/C]: [JP 2003-281994]

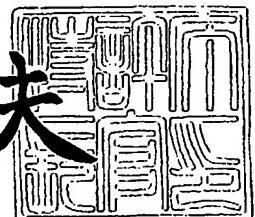
出願人
Applicant(s): 松下電工株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 1月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-310960

【書類名】 特許願
【整理番号】 03P01415
【提出日】 平成15年 7月29日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08J 11/10
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1048番地 松下电工株式会社内
 【氏名】 日高 優
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1048番地 松下电工株式会社内
 【氏名】 中川 尚治
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1048番地 松下电工株式会社内
 【氏名】 卜部 豊之
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1048番地 松下电工株式会社内
 【氏名】 前川 哲也
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府堺市百舌鳥本町3丁目6-5
 【氏名】 吉田 弘之
【特許出願人】
 【識別番号】 000005832
 【氏名又は名称】 松下电工株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100087767
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 西川 惠清
 【電話番号】 06-6345-7777
【選任した代理人】
 【識別番号】 100085604
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 森 厚夫
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2002-324398
 【出願日】 平成14年11月 7日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 053420
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9004844

【書類名】特許請求の範囲**【請求項1】**

多価アルコール及び有機酸を含む原料より製造された塩素を含有しないプラスチックを分解する方法であって、プラスチックを難水溶性の塩基と共に亜臨界水または超臨界水と接触させて、モノマー又はオリゴマーに分解することを特徴とするプラスチックの分解方法。

【請求項2】

難水溶性の塩基の溶解度が、25℃で $1.0 \times 10^{-6} \sim 0.5$ (g/水100g) であることを特徴とする請求項1に記載のプラスチックの分解方法。

【請求項3】

難水溶性の塩基が、2族の金属の化合物であることを特徴とする請求項1又は2に記載のプラスチックの分解方法。

【請求項4】

難水溶性の塩基が、Ca又はBaの化合物であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のプラスチックの分解方法。

【請求項5】

難水溶性の塩基が、 CaCO_3 、 BaCO_3 、 Ca(OH)_2 から選ばれるものであることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のプラスチックの分解方法。

【請求項6】

塩素を含まないプラスチックがポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のプラスチックの分解方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】プラスチックの分解方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、塩素を含有しないプラスチック、特に廃棄物のプラスチックを分解する方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、プラスチック廃棄物はその殆どが埋立処分あるいは焼却処理されており、資源として有効活用されていない。また埋立処分では埋立用地の確保の困難や、埋立後の地盤の不安定化などの問題があり、焼却処分では炉の損傷、有害ガスや悪臭の発生、CO₂の排出といった問題がある。このため、容器包装廃棄物法が平成7年に制定され、プラスチックの回収再利用が義務付けられるようになった。さらに各種リサイクル法の施行に伴なつてプラスチックを含む製品の回取りサイクルの流れは加速する傾向にある。

【0003】

これらの状況に合わせて、近年、プラスチック廃棄物を再資源化することが試みられており、その一つとして、超臨界水を反応媒体とする反応により、プラスチック廃棄物を分解油化し、有用な油状物を回収する方法が提案されている（特許文献1、特許文献2、特許文献3、特許文献4、特許文献5参照）。また各種構造材料に使用される纖維強化プラスチックについては、超臨界水又は亜臨界水を用いてプラスチック成分を分解し、ガラス纖維や炭素纖維等の纖維を回収して再利用する方法が提案されている（特許文献6参照）。

【0004】

これらの方法では、プラスチックは分解により低分子化した油状成分となり、これを主に液体燃料として再利用するようにしたものである。また高温水蒸気による加水分解反応を利用した分解方法も提案されており、この方法で熱可塑性プラスチック及び熱硬化性プラスチックの有機高分子成分を一応分解することができる。

【特許文献1】特表昭56-501205号公報

【特許文献2】特開昭57-4225号公報

【特許文献3】特開平5-31000号公報

【特許文献4】特開平6-279762号公報

【特許文献5】特開平10-67991号公報

【特許文献6】特開平10-87872号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし上記の各方法では、プラスチックをランダムに分解するため、分解生成物が多種成分からなる油状物質となり、一定品質の分解生成物を得ることが困難であった。このため、ゼオライトに代表される触媒を用いて油質の改質を行なうなどの後処理が必要となつて、コスト高になり、また改質した生成油においても灯油や軽油などの石油製品そのものにすることは困難であるので、実用化には至っていない。そして、石油資源の枯渇、二酸化炭素による地球温暖化といった地球環境全体の問題に鑑みると、プラスチックの分解及び再利用の抜本的な対策が必要であるというのが現状である。

【0006】

本発明は上記の点に鑑みてなされたものであり、塩素を含有しないプラスチックを、再度同様なプラスチックの原料として再利用できるように分解することができるプラスチックの分解方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の請求項1に係るプラスチックの分解方法は、多価アルコール及び有機酸を含む

原料より製造された塩素を含有しないプラスチックを分解する方法であって、プラスチックを難水溶性の塩基と共に亜臨界水または超臨界水と接触させて、モノマー又はオリゴマーに分解することを特徴とするものである。

【0008】

また請求項2の発明は、請求項1において、難水溶性の塩基の溶解度が、25℃で $1.0 \times 10^{-6} \sim 0.5$ (g/水100g) であることを特徴とするものである。

【0009】

また請求項3の発明は、請求項1又は2において、難水溶性の塩基が、2族の金属の化合物であることを特徴とするものである。

【0010】

また請求項4の発明は、請求項1乃至3のいずれかにおいて、難水溶性の塩基が、Ca又はBaの化合物であることを特徴とするものである。

【0011】

また請求項5の発明は、請求項1乃至4のいずれかにおいて、難水溶性の塩基が、 CaCO_3 、 BaCO_3 、 Ca(OH)_2 から選ばれるものであることを特徴とするものである。

【0012】

また請求項6の発明は、請求項1乃至5のいずれかにおいて、塩素を含まないプラスチックがポリエステル樹脂であることを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、プラスチックを亜臨界水や超臨界水で分解させるにあたって、加水分解反応を難水溶性の塩基の作用で促進して、多価アルコールと有機酸のモノマー又はオリゴマーに分解率高く分解することができるものであり、このモノマー又はオリゴマーを回収することによって、再度同様なプラスチックの原料として再利用できるものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、本発明を実施するための最良の形態を説明する。

【0015】

本発明において分解の対象として用いるプラスチックは、多価アルコール及び有機酸を含む原料より製造されたプラスチックであり、且つ塩素を含有しないプラスチックである。このようなプラスチックとしては、ポリエステル樹脂を挙げができるものであり、ポリエチレンテレフタレートなどの熱可塑性樹脂や、不飽和ポリエステル樹脂などの熱硬化性樹脂を挙げができる。

【0016】

そしてこのプラスチック（主としてプラスチック廃棄物）に水と塩基を加え、温度及び圧力を上昇させて、水を臨界点（臨界温度374.4℃、臨界圧力22.1MPa）以下の亜臨界状態、あるいは臨界点以上の超臨界状態に到達させ、プラスチックをモノマー又はオリゴマーに分解させるものである。プラスチックと水の比率は特に制限されるものではないが、プラスチック100質量部に対して水の添加量を100～500質量部の範囲に設定するのが好ましい。また分解反応の時間は、反応温度などの条件によって異なり、一般的には10～40分間程度が好ましいが、反応時間が短いほうが処理コストが少なくなるので望ましい。

【0017】

一般に亜臨界水や超臨界水によるプラスチックの分解は、熱分解反応及び加水分解反応によって起こるものであり、多価アルコール及び有機酸を含む原料より製造されたプラスチックにおいても同様であるが、塩基と共に亜臨界水や超臨界水を接触させた場合には、加水分解反応が支配的となり、選択的に反応が起こって多価アルコール及び有機酸（塩）のモノマー、あるいはこれらが数個結合したオリゴマーに分解されるものである。従ってこのプラスチックを分解して得られたモノマー又はオリゴマーを回収し、これをプラスチ

ック製造原料として再利用することができるものである。また、亜臨界状態や超臨界状態のような高温域においては、分解生成される多価アルコールが有機酸による酸触媒効果によって二次分解されるおそれがあるが、塩基の存在によって有機酸は中和されるので、二次分解を抑制することができるものである。

【0018】

上記の塩基として本発明では難水溶性のものを用いるものであり、水に対する溶解度が、25℃の水100gに対する溶解量(g)として表して、 $1.0 \times 10^{-6} \sim 0.5$ の範囲であるものが好ましく、 $8.0 \times 10^{-6} \sim 0.5$ の範囲であるものがより好ましい。溶解度が 1.0×10^{-6} (g/水100g)未満であると、亜臨界状態や超臨界状態のような高温域においても溶解しにくく、有機酸がほとんど中和しないため、得られるモノマー又はオリゴマーが二次分解されるおそれがある。また溶解度が0.5(g/水100g)を超える水溶性塩基(例えばKOH、NaOH等)を用いた場合は、有機酸との塩が生成されても沈殿せずに水に溶解されてしまうので、生成分解物は多種成分からなる油状物質となり、プラスチックの原料として再利用できるようなモノマー又はオリゴマーとしての回収は困難になる。従って、難水溶性の塩基として溶解度が25℃で $1.0 \times 10^{-6} \sim 0.5$ (g/水100g)のものを用いることによって、プラスチックの分解率が高くなり、モノマー又はオリゴマーの回収率が上昇するものである。

【0019】

そして難水溶性の塩基としては、特に限定されるものではないが、2族の金属の化合物が好ましく、2族の金属の化合物のなかでも、Ca又はBaの化合物がより好ましく、プラスチックの分解率が高くなり、モノマー又はオリゴマーの回収率が上昇するものである。

【0020】

難水溶性の塩基の具体例としては、炭酸カルシウム($\text{CaCO}_3 : 8.2 \times 10^{-2}$ (g/水100g))、炭酸バリウム($\text{BaCO}_3 : 1.8 \times 10^{-3}$ (g/水100g))、水酸化カルシウム($\text{Ca(OH)}_2 : 1.7 \times 10^{-1}$ (g/水100g))、炭酸マグネシウム($\text{MgCO}_3 : 8.9 \times 10^{-6}$ (g/水100g))、水酸化マグネシウム($\text{Mg(OH)}_2 : 9.8 \times 10^{-4}$ (g/水100g))などを挙げることができ、なかでも CaCO_3 、 BaCO_3 、 Ca(OH)_2 が特に好ましい。これらは一種を単独で用いる他、複数種を併用することも可能である。塩基として上記のように難水溶性のものを用いると、有機酸が有機酸塩となって沈殿して反応系外へ出て行くため、グリコールなどの多価アルコールを容易に回収することができるものである。

【0021】

難水溶性の塩基の添加量は、特に限定されるものではないが、プラスチック100質量部に対して50～200質量部の範囲が好ましい。尚、難水溶性の塩基がプラスチックに配合されていて含まれている場合には、このプラスチックに含有されている難水溶性の塩基によって上記の効果を得ることができるものである。

【0022】

また上記の分解反応の際の温度は、250～450℃の範囲に設定するのが望ましく、プラスチックを効率良くモノマー又はオリゴマーに分解することができるものである。温度が250℃未満であると、分解に多大な時間がかかり、処理コスト高になるおそれがある。また温度が450℃を超えると、熱分解の影響が大きくなり、モノマー又はオリゴマーの生成率が低下するおそれがある。分解反応の際の圧力については、特に限定されるものではないが、4～50MPa程度の範囲に設定するのが好ましい。

【0023】

図1は亜臨界水又は超臨界水を用いてプラスチックを分解するためのプラントシステムの一例を示すものである。図1において1は分解反応槽であり、まず分解反応槽1にプラスチック及び難水溶性の塩基を入れた後、水タンク2より高圧ポンプ3を用いて水を分解反応槽1に仕込み、バルブ4及び減圧バルブ5を閉じて分解反応槽1を完全密封する。このとき、分解反応槽1に仕込む水の量は、分解反応槽1の容積の50v01%以下である

ことが望ましい。次に、恒温槽6によって分解反応槽1を外部から加熱することによって、分解反応槽1内を250～450℃の所定温度にまで昇温させ、分解反応槽1内の水を亜臨界状態又は超臨界状態にして所定時間保持することによって、プラスチックを分解させる。この後、減圧バルブ5を調整することにより分解反応槽1内を減圧し、断熱膨張により分解反応槽1内を100～200℃の所定温度にまで下げ、プラスチックの分解で得られた多価アルコール及び有機酸のモノマー又はオリゴマーを分解反応槽1から蒸留器7に導入する。蒸留器7ではフランクスを掛け、凝縮器8を介して蒸留器7の底部から多価アルコール及び有機酸のモノマー又はオリゴマーを回収タンク10に回収する。また水は蒸留器7の頂部から凝縮器9を介して水回収タンク11に回収され、ポンプ12で水タンク2に返送されて再利用される。有機酸塩はその特性によって固体分として、もしくは蒸留器7の底部の成分中に溶解した状態で回収される。

【実施例】

【0024】

以下本発明を実施例によって具体的に説明する。

【0025】

(実施例1)

不飽和ポリエステル樹脂（昭和高分子社製「リゴラックM-580」）の硬化物を2g、純水を10g、炭酸カルシウムを2gとり、これらを反応管13に仕込み、反応管13内をアルゴンガスで置換封入した。そしてこの反応管13を図2のように360℃の恒温槽14に浸漬し、反応管13内の水を亜臨界状態にして20分間浸漬したまま放置し、分解反応を20分間行なわせた。この後、反応管13を恒温槽14から取出して冷却槽15に浸漬し、急冷して室温にまで戻した。

【0026】

反応管13の内容物は、油状成分と水と炭酸カルシウムに分かれており、水成分と油状成分を分離して反応管13から回収した。未反応の樹脂分は全く残っておらず、分解率はほぼ100%であった。また未反応成分及び油状成分を分析し、グリコールモノマー成分と有機酸モノマー成分を定量してグリコール回収率及び有機酸回収率を算出したところ、表1のような結果が得られた。尚、グリコール回収率は、（グリコール回収率=グリコールモノマー成分定量結果／樹脂のグリコールモノマー成分推定含有量）として算出し、また有機酸回収率は、（有機酸回収率=有機酸モノマー成分定量結果／樹脂の有機酸モノマー成分推定含有量）として算出した。

【0027】

(実施例2)

反応管13に仕込む難溶性塩基として炭酸カルシウムの代りに炭酸バリウムを用いるようにした他は、実施例1と同様にして分解を行なった。反応管13の内容物は、油状成分と水と炭酸バリウムに分かれており、水成分と油状成分を分離して反応管13から回収した。未反応の樹脂分は全く残っておらず、分解率はほぼ100%であった。また未反応成分及び油状成分を分析し、グリコールモノマー成分を定量してグリコール回収率及び有機酸回収率を算出したところ、表1のような結果が得られた。

【0028】

(実施例3)

反応管13に仕込む難溶性塩基として炭酸カルシウムの代りに水酸化カルシウムを用いるようにした他は、実施例1と同様にして分解を行なった。反応管13の内容物は、油状成分と水と水酸化カルシウムに分かれており、水成分と油状成分を分離して反応管13から回収した。未反応の樹脂分は全く残っておらず、分解率はほぼ100%であった。また未反応成分及び油状成分を分析し、グリコールモノマー成分を定量してグリコール回収率及び有機酸回収率を算出したところ、表1のような結果が得られた。

【0029】

(比較例1)

不飽和ポリエステル樹脂（昭和高分子社製「リゴラックM-580」）の硬化物を2g

、純水を10gとり、これらを反応管13に仕込み、実施例1と同様にして分解を行なった。反応管13の内容物は、油状成分と水に分かれており、水成分と油状成分を分離して反応管13から回収した。未反応の樹脂分は全く残っておらず、分解率はほぼ100%であった。また回収した水成分及び油状成分を分析してグリコール回収率と有機酸回収率を算出したところ、表1のような結果が得られた。

【0030】

(比較例2)

不飽和ポリエステル樹脂（昭和高分子社製「リゴラックM-580」）の硬化物を2g、純水を10g、水溶性の水酸化カリウムを2gとり、これらを反応管13に仕込み、実施例1と同様にして分解を行なった。そして反応管13の内容物を回収し、回収した水成分及び油状成分を分析してグリコール回収率と有機酸回収率を算出したところ、表1のような結果が得られた。

【0031】

(比較例3)

不飽和ポリエステル樹脂（昭和高分子社製「リゴラックM-580」）の硬化物を2g、純水を10g、水溶性の水酸化ナトリウムを2gとり、これらを反応管13に仕込み、実施例1と同様にして分解を行なった。そして反応管13の内容物を回収し、回収した水成分及び油状成分を分析してグリコール回収率と有機酸回収率を算出したところ、表1のような結果が得られた。

【0032】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
塩基の種類	CaCO ₃	BaCO ₃	Ca(OH) ₂	—	KOH	NaOH
反応温度	360°C	360°C	360°C	360°C	360°C	360°C
圧力	18.7MPa	18.7MPa	18.7MPa	18.7MPa	18.7MPa	18.7MPa
分解時間	20分	20分	20分	20分	20分	20分
反応前pH	8.2	7.8	12.5	6.1	13.5	13.5
反応後pH	7.3	5.9	11.1	3.4	8.6	8.9
グリコール回収率	46.6%	44.3%	48.7%	0.4%	6.1%	42.2%
有機酸回収率	21.2%	4.7%	13.2%	0%	0%	0%

【0033】

表1の結果にみられるように、難水溶性の塩基を用いて亜臨界水反応を行なった各実施例のものは、塩基を用いない比較例1や、水溶性塩基を用いた比較例2、3よりも、プラスチックの分解率が高くなり、またグリコール回収率や有機酸回収率が大幅に上昇することが確認される。

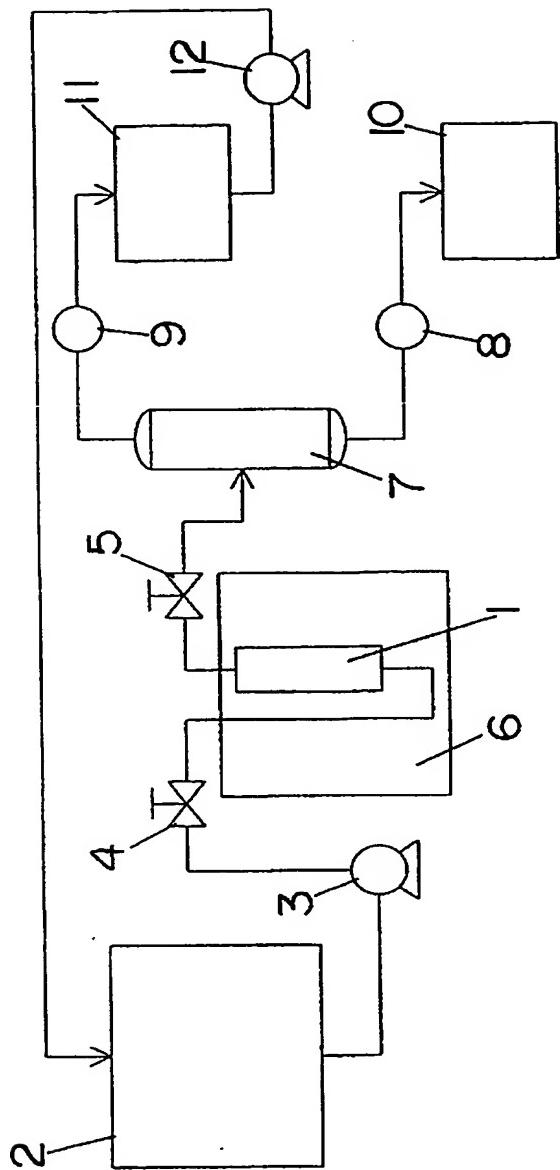
【図面の簡単な説明】

【0034】

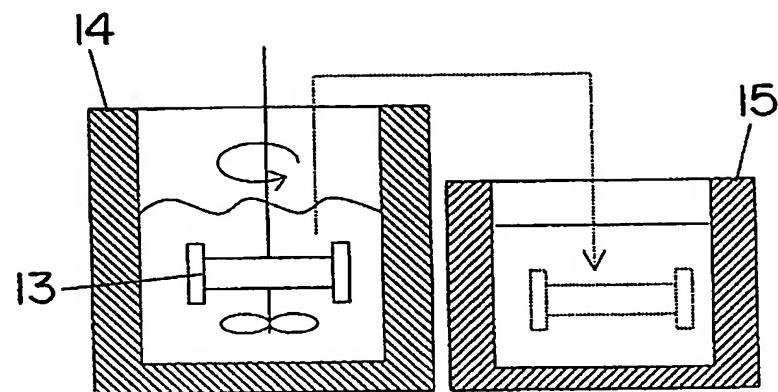
【図1】プラスチックを分解するためのプラントシステムの一例を示す概略図である

。 【図2】実施例及び比較例で用いたプラスチック分解の試験装置を示す断面図である
。

【書類名】図面
【図1】



【図2】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】塩素を含有しないプラスチックを、再度同様なプラスチックの原料として再利用できるように分解することができるプラスチックの分解方法を提供する。

【解決手段】多価アルコール及び有機酸を含む原料より製造された塩素を含有しないプラスチックを分解する方法に関する。プラスチックを難水溶性の塩基と共に亜臨界水または超臨界水と接触させて、モノマー又はオリゴマーに分解する。プラスチックを亜臨界水や超臨界水で分解させるにあたって、加水分解反応を難水溶性の塩基の作用で促進して、多価アルコールと有機酸のモノマー又はオリゴマーに分解率高く分解することができる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-281994
受付番号	50301255274
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 8月 1日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000005832
【住所又は居所】	大阪府門真市大字門真1048番地
【氏名又は名称】	松下電工株式会社

【代理人】

【識別番号】	100087767
【住所又は居所】	大阪市北区梅田1丁目12番17号 梅田第一生命ビル5階 北斗特許事務所
【氏名又は名称】	西川 恵清

【選任した代理人】

【識別番号】	100085604
【住所又は居所】	大阪市北区梅田1丁目12番17号 梅田第一生命ビル5階 北斗特許事務所
【氏名又は名称】	森 厚夫

特願 2003-281994

出願人履歴情報

識別番号 [000005832]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住所 大阪府門真市大字門真1048番地
氏名 松下電工株式会社